

Cu₄₅Zr_{55-x}Al_x ($x = 3, 7, 12$) 块体非晶合金的第一性原理分子动力学模拟研究*

危洪清¹⁾ 龙志林¹⁾ 许福¹⁾ 张平¹⁾† 唐翌²⁾

1) (湘潭大学土木工程与力学学院, 湘潭 411105)

2) (湘潭大学物理系, 湘潭 411105)

(2013年12月23日收到; 2014年2月12日收到修改稿)

利用第一性原理分子动力学模拟对 Cu₄₅Zr_{55-x}Al_x ($x = 3, 7, 12$) 块体非晶合金熔体在快速冷却为玻璃态过程中原子结构的演变进行了系统的研究。结果显示, 以 Al 为中心的二十面体是合金熔体在液—固转变过程中最稳定的原子团簇结构, 可视为该合金系中的基本结构单元; 以 Al 为中心的稳定团簇的数量和在空间中的组成形式决定了该合金微观结构的非均匀性和原子扩散能力的大小, 这也是影响合金宏观力学性能和玻璃形成能力的关键因素。

关键词: 块体金属玻璃, 原子团簇, 成分设计, 玻璃形成能力

PACS: 81.05.Kf, 36.40.Sx, 81.05.Zx, 61.43.Dq

DOI: 10.7498/aps.63.118101

1 引言

块体非晶合金(bulk amorphous alloy, BAA)一般也称为块体金属玻璃(bulk metallic glass, BMG), 是目前极具应用潜力的一类先进材料^[1–16], 其中 Cu-Zr 非晶合金是二元合金系中玻璃形成能力(GFA)较强的合金^[1–3], 基于 Cu-Zr 二元合金开发的 Cu-Zr-Al 三元非晶合金作为力学性能和 GFA 都较优良的廉价合金, 在结构材料领域具有良好的应用前景, 因而引起了人们的广泛关注^[4–15]。由于合金熔体在实际冷却过程中, 内部存在能量起伏和结构起伏, 各种原子团簇不断产生和消失, 结构不断变化, 实验难以精确测定和跟踪团簇的演变过程, 因此一些学者采用实验结合分子动力学模拟的方法对其结构进行了研究。如 Fang 等^[5]采用第一性原理分子动力学方法(ab initio molecular dynamics, AIMD)研究了

Cu₄₆Zr₄₆Al₈ 非晶合金的原子团簇以及中程序结构(medium range order, MRO), Cheng 等^[11]采用嵌入原子模型方法(embedded atom method, EAM)对 Cu₄₆Zr₅₄ 和 Cu₄₆Zr₄₇Al₇ 非晶合金的原子结构进行了模拟计算, Wang 等^[12]和 Yang 等^[13,14]采用逆向蒙特卡洛法(reverse Monte Carlo, RMC)研究了 Cu₅₀Zr₅₀ 与 Cu₄₆Zr₄₆Al₈ 以及 Cu₄₆Zr₄₇Al₇ 非晶合金的原子结构和 GFA 的关系。大量的实验结果表明, 在 Cu-Zr 中掺杂 7%–8% 的 Al 时, 合金具有最强的 GFA, 如 Cu₄₅Zr₄₈Al₇ 在常规铜模铸造条件下, 其形成非晶的临界尺寸可由 Cu₅₀Zr₅₀ 的 1–2 mm 显著提高到 8 mm^[7]。而且随着少量 Al 元素的加入, Cu-Zr 合金的力学性能也可以得到明显的增强, 如在 Cu₅₀Zr₅₀ 加入 5% 的 Al 后, 合金的屈服应力由 1272 MPa 提高到了 1547 MPa, 断裂应力由 1794 MPa 增加到了 2265 MPa, 压缩断裂应变由 7.9% 提高到了 18%, 塑性应变超过 14%, 室温下表现为韧性断裂^[8]。当 Cu₅₀Zr₅₀ 中掺杂的 Al 含量为

* 湖南省研究生科研创新项目(批准号: CX2011B267)、国家自然科学基金(批准号: 51071134, 21376199)、湖南省科技厅计划项目(批准号: 2012WK2008) 和湖南省自然科学基金(批准号: 12JJ2024, 14JJ3078) 资助的课题。

† 通讯作者。E-mail: zhangp@xtu.edu.cn

8% 时, 断裂强度最高, 若继续提高 Al 含量, 合金的 GFA 和断裂强度则会有所下降, 当 Al 含量提高到 10% 时, 室温下该合金断裂时基本没有塑性变形, 转变为脆性断裂^[9]. 上述实验结果表明, 少量 Al 含量的变化就足以对整个 Cu-Zr-Al 合金系的力学性能和 GFA 产生巨大的影响, 而其内在的机理目前尚未清楚. 这些结果也暗示, Cu-Zr-Al 非晶合金的 GFA 和力学性能之间具有某种内在的联系, 并且都和其内部的原子结构密切相关. 因此从原子结构层次研究 Al 的掺杂引起该合金系宏观性能巨变的内在规律, 这对理解 BMG 中的微合金化机理, 成分设计的优化, 以及研究非晶的原子结构、力学性能和 GFA 三者之间的内在联系都具有积极意义. 故本文基于 AIMD 模拟, 系统研究了 Cu₄₅Zr_{55-x}Al_x ($x = 3, 7, 12$) 非晶合金在液—固转变过程中原子结构的变化规律, 讨论了 Cu-Zr-Al 非晶合金中原子结构的变化对力学性能和 GFA 的影响, 从原子结构的角度探讨了 Al 的掺杂引起该合金宏观性能巨变的内在机理.

2 第一性原理分子动力学模拟过程

我们使用 VASP(Vienna ab initio simulation package) 软件对 Cu₄₅Zr_{55-x}Al_x ($x = 3, 7, 12$) 这三种成分的合金分别进行了研究. 模拟的初始构型为共 100 个的 Cu, Zr 和 Al 原子按原子数比例随机构成的立方超元胞, 不同温度下的超元胞的体积通过在零外压下进行弛豫获得. 模拟计算中使用了投影缀加平面波 (PAW) 质势描述离子对价电子的库伦作用, 采用共轭梯度近似 (GGA) 描述电子间的交换关联作用, 采用 Verlet 算法求解离子的运动方程, 使用周期性边界条件消除界面的影响. 模拟的时间步长设为 3 fs, 采用 Nose 热浴控制体系的温度, 使体系保持为正则系综 (NVT). 考虑到该合金系的液相线温度 (T_l) 和玻璃转变温度 (T_g) 分别为 1200 K 和 700 K 左右^[7], 故首先让体系在 2000 K 下运行 2000 个离子步, 以获得和初始构型无关的平衡构型, 然后依次降温, 在 1700 K, 1500 K, 1300 K, 1200 K, 1100 K, 1000 K, 900 K, 800 K, 700 K, 600 K, 500 K, 400 K 和 300 K 下分别运行 2000 个离子步后获得非晶态结构. 由于一般需要 300—500 个离子步体系才能平衡, 故取合金在各温度下的最后 1000 个构型进行结构分析.

3 计算结果的分析

3.1 双体相关函数分析

图 1 为 Cu₄₅Zr₄₈Al₇ 非晶合金在室温下实验测得和在 300 K 下 AIMD 模拟得到的双体相关函数 (pair correlation function, PCF) 曲线, 可以看出合金的模拟曲线与实验曲线的各峰形状、位置以及变化趋势都比较符合, 说明我们模拟的非晶结构和实际结构比较接近, 所采取的模拟计算的方法是可靠的. 图 2(b) 为模拟得到的 Cu₄₅Zr₄₈Al₇ 非晶合金在快速冷却过程中各温度下的 PCF 曲线, 显示了该合金由液态到玻璃态的转变过程. 在冷却到 700 K 时该非晶合金的 PCF 第二峰右侧 (~5.8 Å) 出现了明显分裂. 这说明 Cu₄₅Zr₄₈Al₇ 的内部结构在 700 K 附近由过冷液态转变成了玻璃态结构. 由图 2 可知, 在 Cu₄₅Zr_{55-x}Al_x 非晶合金系中, $x=7$ 的分裂峰比 $x=3$ 和 $x=12$ 的更明显, 反映了其内部某种有序化程度可能更高.

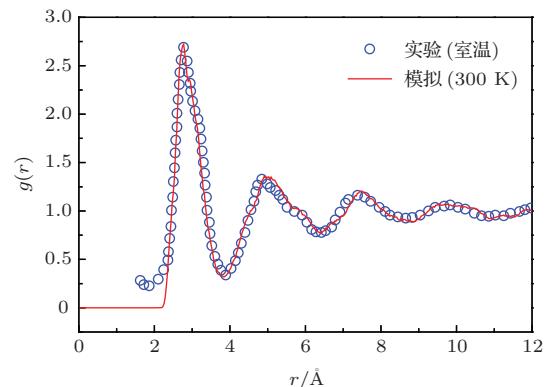


图 1 AIMD 模拟的与实验测得的 Cu₄₅Zr₄₈Al₇ 非晶合金的总 PCF 曲线

图 3 为 Cu₄₅Zr_{55-x}Al_x ($x = 3, 7, 12$) 非晶合金在 300 K 下模拟得到的偏双体相关函数 (偏 PCF) 曲线, 由图可知, $x = 3$ 的 Al-Al 偏 PCF 第一峰值出现在 5.7 Å 附近, 处于第二壳层外的位置; $x = 7$ 的 Al-Al 偏 PCF 第一峰值出现在 4 Å 附近, 紧邻第一壳层, 但同样处于第一壳层之外, Al-Al 在该体系下没有成键; $x = 12$ 的 Al-Al 偏 PCF 第一峰值出现在 2.7 Å 附近, 处于第一壳层位置, 说明此时 Al-Al 已经大量成键. 其中图 3(b) 与 Chen 等^[11] 采用嵌入原子势方法模拟得到的 Cu₄₆Zr₄₇Al₇ 的偏 PCF 曲线十分相似, Al-Cu 峰值最高, 其次是 Al-Zr.

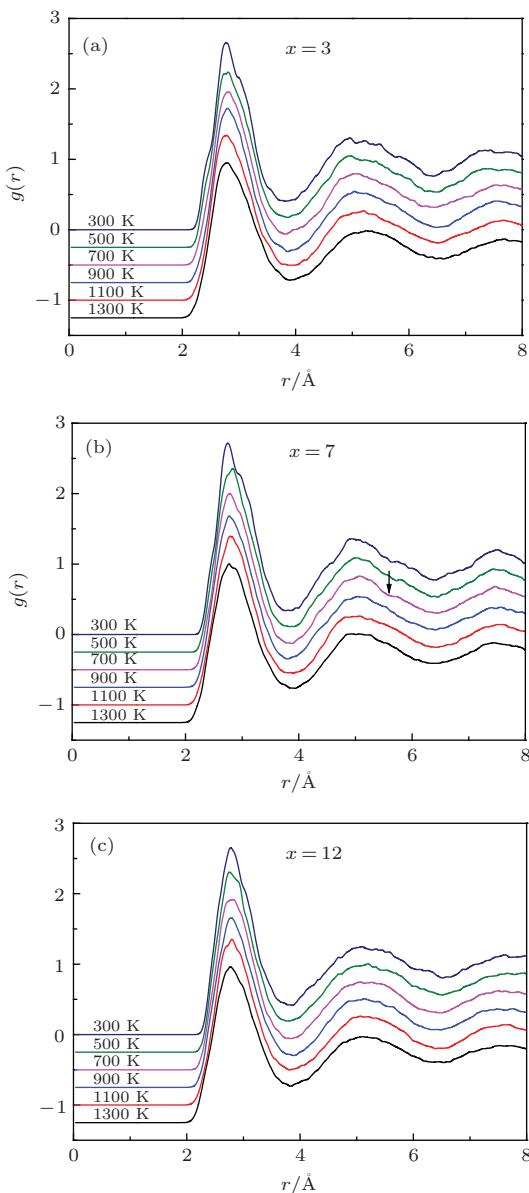


图2 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55-x}\text{Al}_x$ 非晶合金在冷却过程中不同温度下模拟的PCF曲线 (a) $x = 3$; (b) $x = 7$; (c) $x = 12$ (图中箭头指示了分裂峰出现的位置)

图3(a)和(b)表明, 在该合金系中 $x = 3$ 和 $x = 7$ 的 Al 与 Cu, Zr 成键概率较高, 说明 Cu 和 Zr 原子聚集在 Al 原子周围, 形成了相对稳定的结构。在图3(c) 中 Al-Zr 峰最高, 而 Al-Cu 和 Al-Al 峰相对较低, 说明 $x = 12$ 的 Al-Cu 和 Al-Al 键稳定性相对较低。Guo 等^[4]应用同步辐射 X 射线衍射(XRD)和广延 X 射线吸收精细结构方法(EXAFS)研究了 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 和 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7$ 的原子结构, 发现 Cu-Zr 中加入 7% 的 Al 导致了 Al-Cu 和 Al-Zr 的原子对键长明显收缩, 而 Zr-Zr, Zr-Cu 及 Cu-Cu 的原子对键长则有不同程度的增加, 这和我们的模拟结果也是一致的。上述结果表明: 该合金系中, Al-Al 原子间

的相互作用较弱; Al-Cu 和 Al-Zr 的作用强于其他原子对的作用。由此可以推测, 由于 Al 和 Cu, Zr 间较强的相互作用, 以 Al 为中心, 周围为 Cu 和 Zr 的团簇要比以 Cu 或 Zr 为中心的原子团簇更稳定。

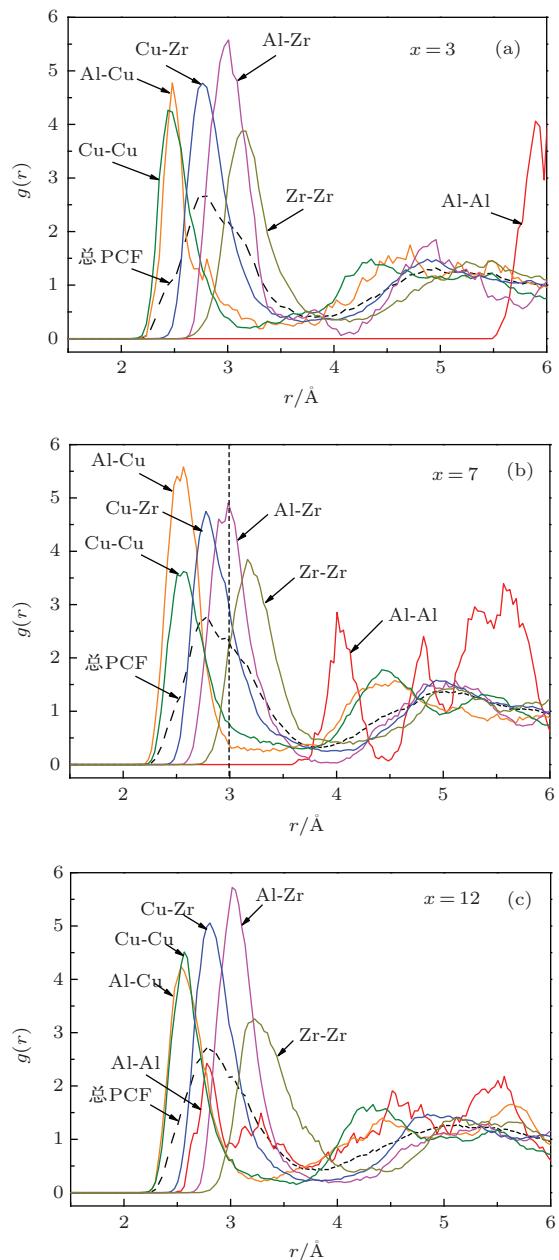


图3 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55-x}\text{Al}_x$ 非晶合金在 300 K 下模拟的偏 PCF 曲线 (a) $x = 3$; (b) $x = 7$; (c) $x = 12$

3.2 键对分析

为了解合金中的原子结构组态, 我们引入了 Honeycutt 和 Andersen 的键对(HA)指数法^[17]对结构进行了分析。根据 HA 指数法的定义, 二十面体结构的特征键对为 1551 和 1541 键对; 体心立方晶体(bcc) 结构特征键对为 6 个 1441 和 8 个 1661 键

对; 面心立方晶体(fcc)结构为12个1421键对; 密堆六方晶体(hcp)结构为6个1421和6个1422键对; 缺陷或无序的液态原子团簇为1431等键对.

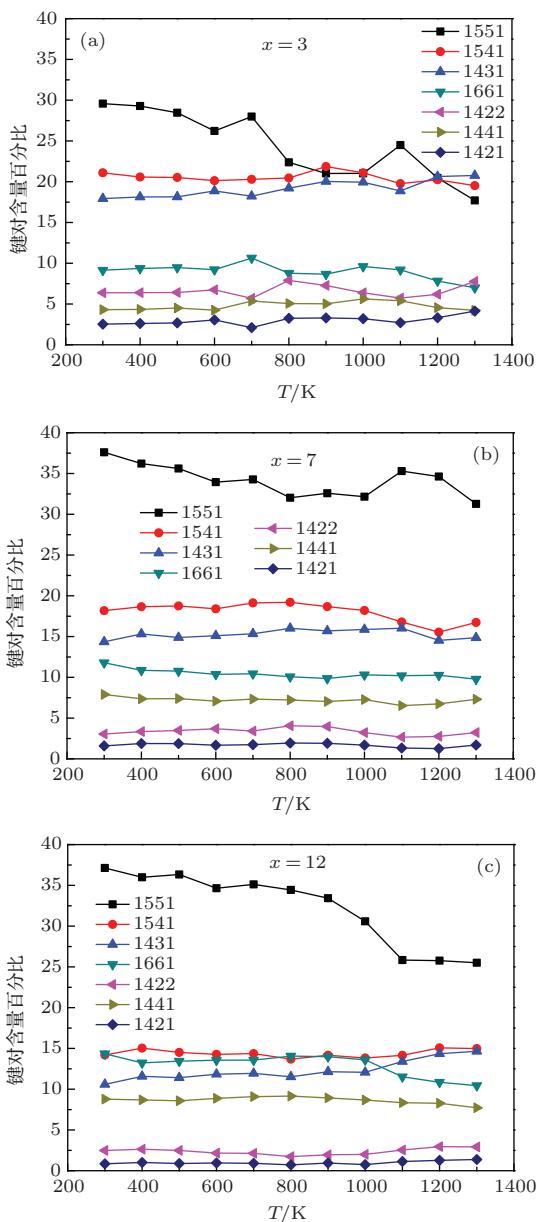


图4 AIMD模拟的 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55-x}\text{Al}_x$ 非晶合金中主要的键型含量在冷却过程中的变化情况 (a) $x = 3$; (b) $x = 7$; (c) $x = 12$

图4给出了 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55-x}\text{Al}_x$ ($x = 3, 7, 12$) 非晶合金从1300 K冷却至300 K过程中主要键对的变化情况. 从图中可以看出这三种合金中各键对随温度变化的趋势大体相同: 在快速冷却过程中, 表示五重对称结构的1551键对含量明显增加, 且含量比其他类型的键对高得多, 1541键对比较稳定, 始终保持着较高的含量; 反映液态结构的1431键对含量则呈不断减少的趋势; 反映bcc结构的1661

和1441键对的含量大体在缓慢增加; 而反映fcc和hcp结构的1422和1421键对含量较低, 且总体呈减少的趋势; 反映棱形对称结构的1331, 1321和1311等键对含量更低, 且随着温度的降低不断减少(一般少于1%, 故不在图中显示). 在700 K以下, 三种合金的五重键对(1551和1541)含量之和都超过了50%, 说明该类非晶合金中液态结构、fcc, hcp和bcc结构含量较低, 二十面体或类二十面体结构占据了主体地位. 由图可知, 在该合金系中, Al含量由3%提高到7%时, 1551键对含量明显提高, 而Al含量为12%时, 1551键对有所减少, 1541键对则明显减少. 显然 $x = 7$ 的五重键对在各温度时都具有最高的含量. 这说明, 少量Al元素(7%)的加入对提高合金的二十面体含量有利, 而过量的Al元素(12%)的加入不利于合金中二十面体结构的形成.

3.3 Voronoi多面体分析

为了得到合金在由液态到玻璃态转变过程中原子团簇的几何构型的特征和演变情况, 我们采用Voronoi多面体指数法^[18]对合金构型进行了分析. Voronoi多面体定义为中心原子与近邻原子连线的垂直平分面所围起的最小封闭凸多面体, 采用指数 $\langle n_3, n_4, n_5, n_6, \dots \rangle$ 进行描述, n_i 表示多面体中具有*i*个边的面的数目, n_i 之和为中心原子的近邻数之和, 即配位数. fcc晶体结构表示为 $\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$, 即多面体中由四个边围成的面有12个, bcc晶体结构表示为 $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$, 二十面体结构表示为 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$, 而 $\langle 0, 3, 6, 3 \rangle$ 和 $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ 等多面体可看成扭曲的二十面体结构, 其他如 $\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$ 、 $\langle 0, 2, 8, 0 \rangle$ 和 $\langle 0, 4, 4, 3 \rangle$ 等多面体则是类似Bernal多面体.

因 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55-x}\text{Al}_x$ ($x = 3, 7, 12$)合金系中以Zr为中心的Voronoi多面体分布比较分散, 图5只给出以Al和Cu为中心的主要的Voronoi多面体在熔体冷却过程中出现频次的变化情况. 由图可知, 随着温度的降低, 以Cu和Al为中心的Voronoi多面体中的二十面体($\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$)和扭曲的二十面体($\langle 0, 3, 6, 3 \rangle$ 和 $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$)含量明显呈上升趋势. 在300 K时, 三种合金中以Cu为中心的二十面体含量分别为5.793%, 5.678%和6.740%. 而以Al为中心的二十面体含量明显更多, 分别为30.9%, 27.5%和7.8%. 考虑到这三种合金中, Cu原子的数量一

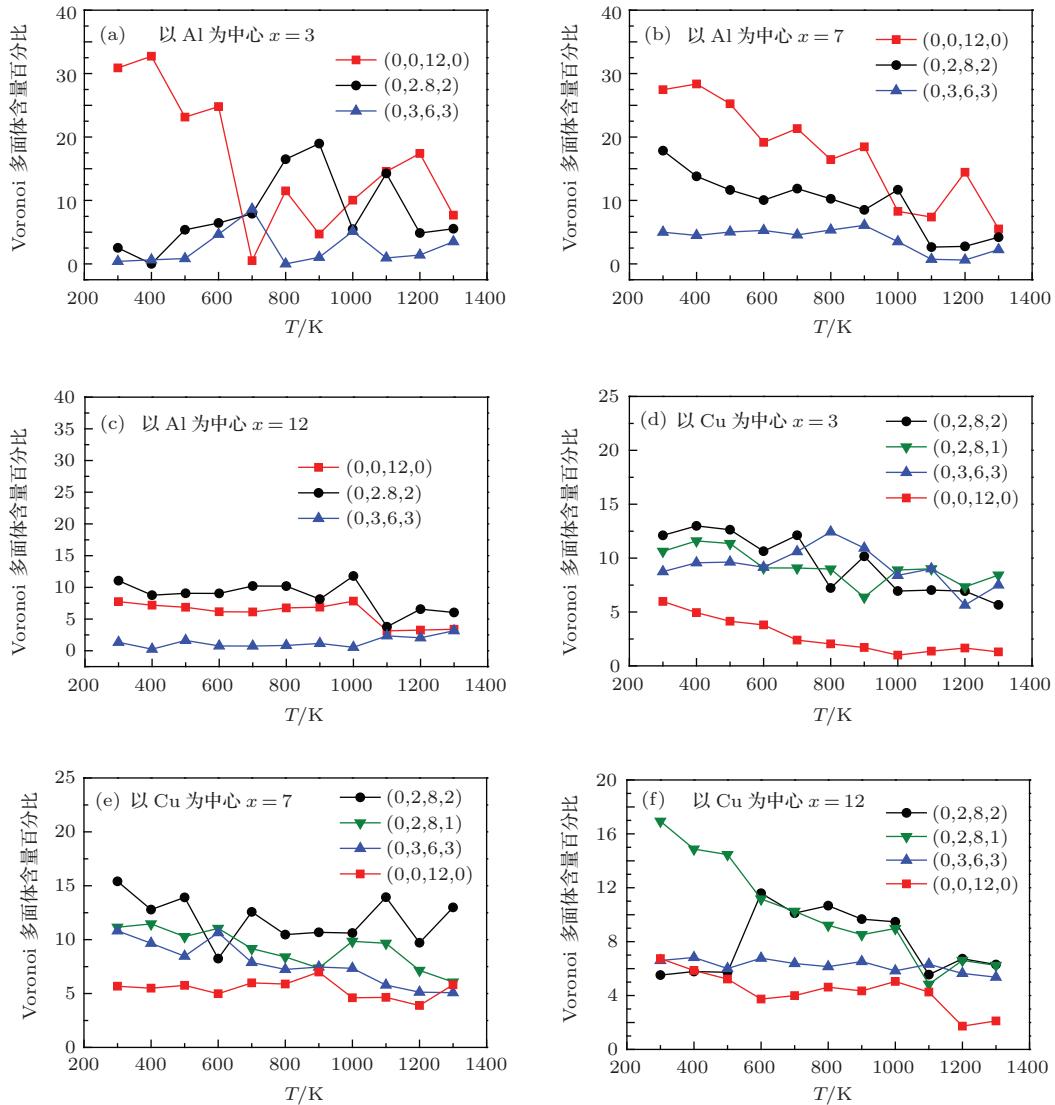


图5 AIMD模拟的Cu₄₅Zr_{55-x}Al_x非晶合金中的主要的Voronoi多面体含量在冷却过程中的变化情况 其中以Al为中心: (a) x = 3; (b) x = 7; (c) x = 12; 以Cu为中心: (d) x = 3; (e) x = 7; (f) x = 12

样, Al原子的数量比为3:7:12, 所以三种合金中以Cu为中心的二十面体数之比为1.02:1:1.19, 扭曲的二十面体数之比为0.80:1:0.46, 区别不大. 而以Al为中心的二十面体数之比为0.48:1:0.49, 扭曲的二十面体数之比为0.06:1:0.91. 需要说明的是, 由于模拟的冷却速率比实际制备非晶的冷却速率要高很多, 实际合金中的这种二十面体含量应该会更高. 在Cu-Zr二元非晶合金中, 一般以Cu为中心的团簇比以Zr为中心的团簇稳定. 而在该Cu-Zr-Al合金系中, 显然以Al为中心的团簇比以Cu为中心的团簇更稳定, 以Al为中心的二十面体团簇结构最为稳定^[5,11]. 在该体系下Al原子周围可稳定团聚12个Cu和Zr原子, 理论上只需要约7%—8%的Al原子均匀分布在合金中, 那么绝大多数原子都可

处于相对稳定的结构中.

3.4 均方位移分析

为了进一步分析原子的动力学性质, 我们对原子的均方位移(mean square displacement, MSD)进行了分析. 原子的MSD定义为

$$\overline{r^2(t)} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle, \quad (1)$$

其中N为原子数, $\mathbf{r}_i(t)$ 和 $\mathbf{r}_i(0)$ 分别表示原子*i*在*t*和0时刻的位移, $\langle \rangle$ 表示为取平均. MSD可表征原子的扩散行为, 根据Einstein方程, MSD和自扩散系数*D*关系如下:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\overline{r^2(t)}}{t}. \quad (2)$$

MSD越小, 体系原子的平均扩散能力就越低, 黏度就越大。根据我们的计算, 该体系中Al离子半径最小, Zr离子半径最大, 在原子没有形成稳定团簇的情况下, Al的扩散能力最高, Zr的扩散能力最低, 此时Al含量越多, 熔体的平均扩散能力就越强。但由图6可以看出, $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55-x}\text{Al}_x$ ($x=3, 7, 12$) 合金系中 $x=7$ 的原子扩散能力在1300 K到300 K都是最低的, 说明其内部的原子结构总体更稳定, 原子在过冷液态的扩散能力更低, 重新排列为晶体结构的难度更大, 故其GFA更高。图7为300 K

时这3种合金的MSD曲线(图中以实线表示)和单独Al离子的MSD曲线(图中以虚线表示), 可以发现 $x=3$ 和 $x=7$ 的Al明显低于体系的平均扩散能力, 而 $x=12$ 的Al和体系的平均扩散能力基本一致。对原子结构演变过程的分析显示, $x=3$ 和 $x=7$ 时, Al周围的Cu和Zr原子能够形成较完整的笼子, 对Al有较好的约束能力; 而 $x=12$ 时, 形成这种完整笼子的比例明显降低, 使得Al和体系的平均扩散能力相近。

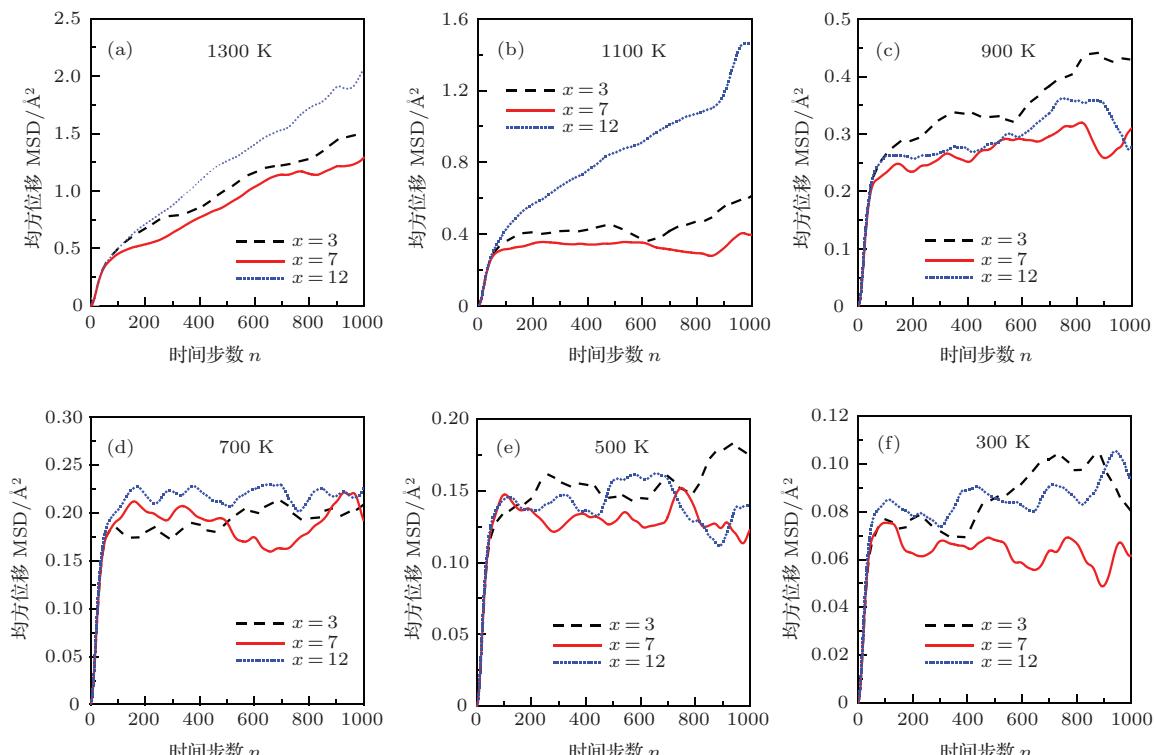


图6 (网刊彩色) AIMD模拟的 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55-x}\text{Al}_x$ ($x=3, 7, 12$) 非晶合金在不同温度下的MSD曲线 (a) 1300 K; (b) 1100 K; (c) 900 K; (d) 700 K; (e) 500 K; (f) 300 K

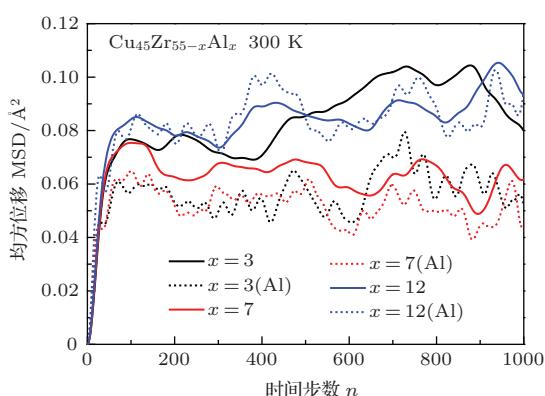


图7 (网刊彩色) AIMD模拟的 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55-x}\text{Al}_x$ ($x=3, 7, 12$) 合金在300 K时全体原子(实线)和Al原子(虚线)的MSD曲线

3.5 电子密度分析

图8为AIMD模拟得到的 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55-x}\text{Al}_x$ ($x=3, 7, 12$) 非晶合金中以Al为中心的原子团簇的自由电子密度云图。由图8(a)和图8(b)可知, 此时Al原子极易失去外层的自由电子, 半径收缩, 可视为正价的Al离子; 而Cu, Zr原子周围聚集了大量的自由电子, 半径增加, 可视为负价的Cu, Zr离子。Al和Zr, Cu形成了类似离子键的作用, 具有较强的相互作用, 故少量的Al ($x=3$ 和 $x=7$) 可以起到胶合Zr, Cu原子的作用, 使得合金的宏观强度得以提高。以Al为中心的原子团簇稳定性较强, 降低了体系的平均扩散能力, 使得GFA得以提高。

如图8(c)所示, 随着Al含量的增加($x = 12$), Al的第一壳层周围不再全是Cu和Zr, 开始出现Al, 而两个正价的Al离子之间由于缺乏自由电子, 相互间的吸引作用较弱, 排斥作用较强, 以Al为中心的团簇结构变得不够稳定, 导致体系原子的平均扩散能力增高, 使其GFA显著降低。

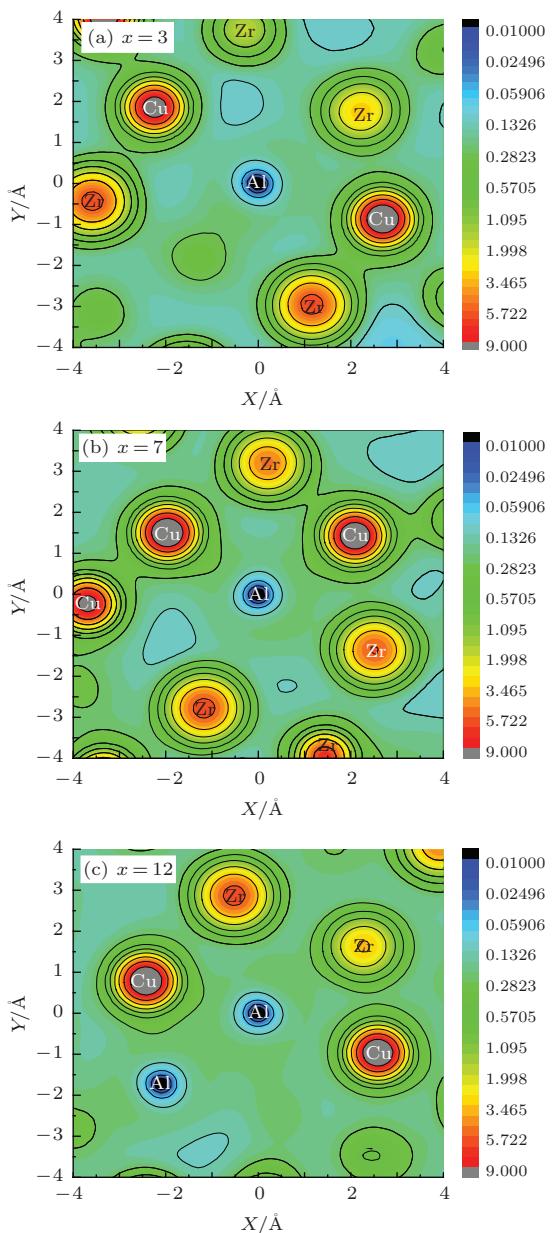


图8 AIMD模拟的Cu₄₅Zr_{55-x}Al_x非晶合金在300 K时以Al为中心的原子团簇的自由电子密度云图 (a) $x = 3$; (b) $x = 7$; (c) $x = 12$

4 讨 论

一般认为非晶合金微观结构的非均匀性有利于其室温塑性的提高, Peng等^[19]对Cu-Zr非晶合金的研究表明, 以Cu为中心的团簇结构相对更为

稳定, 其中五次对称性(二十面体团簇)含量高的区域对五次对称性含量低的区域的塑性形变有着明显的抑制和阻碍的作用。这些二十面体团簇可看成为相对基体的加强相, 有利于合金结构的非均匀性和室温塑性的提高。在Cu-Zr-Al非晶中, 以Al为中心的稳定团簇(类固体)分散在Cu-Zr基体中(类液体), 显然改变了合金结构的非均匀性。图9给出了AIMD得到的Cu₄₅Zr_{55-x}Al_x ($x = 3, 7, 12$)非晶合金在300 K下, 以Al为中心的稳定团簇(图中以封闭多面体表示)在Cu-Zr基体中的分布情况。可知 $x = 3$ 时, 组成稳定团簇的原子只占总原子的一小半, 各稳定团簇互相独立, 没有连接。 $x = 7$ 时, 体系中组成的稳定团簇的原子占了大多数, 且这些

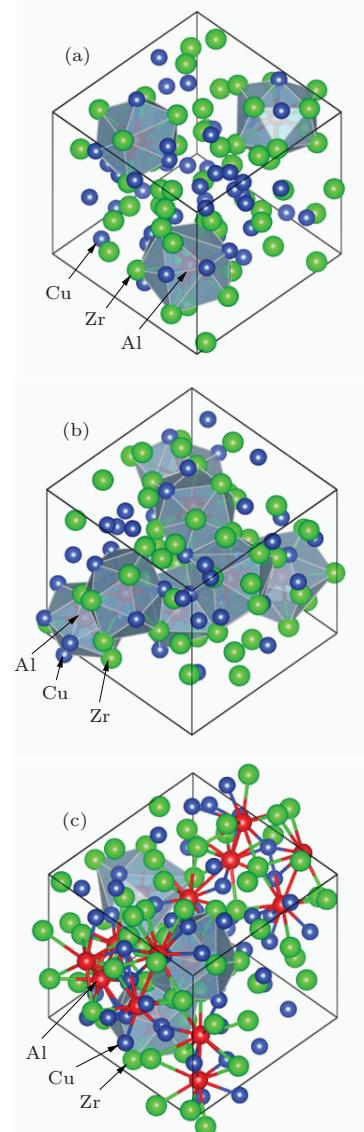


图9 300 K时Cu₄₅Zr_{55-x}Al_x ($x = 3, 7, 12$)合金中以Al为中心的稳定团簇(封闭多面体)的空间分布情况 (a) $x = 3$; (b) $x = 7$; (c) $x = 12$

团簇基本都以共线或共面的方式互相连接, 形成类似骨架的中程序结构, 这和Fang等^[5]对Zr₄₆Cu₄₆Al₈的研究结果是一致的。当x=12时, 由于体系内大量存在Al-Al原子对, 形成稳定团簇的数量急剧减少。上述结果表明当加入3%的Al后, 合金结构非均匀性变大, 因而塑形提高。由于Al对周围Cu和Zr原子具有较强的胶合作用, 合金的强度也得以提高。可以推测, 当x=5时, 加强相原子大约占体系总原子的一大半, 且并未完全连通, 非均匀性结构达到最佳, 这可能是其塑形最佳的原因。当x=7时, 加强相已经在整个体系中互相连通, 形成了空间网络状的骨架结构, 结构的强度进一步提高, 但塑性降低; 当x=12时, 由于Al-Al原子对的大量形成, 相对不稳定的团簇在整个体系中互相连通, 根据逾渗模型^[20], 这将导致韧脆转变的发生, 使得合金变成了几乎完全脆性的材料。上述分析说明, 以Al为中心的稳定团簇的数量和在空间中的组成形式决定了该合金系微观结构的非均匀程度和原子扩散能力的大小, 是影响该合金系宏观力学性能和GFA的关键因素。

5 结 论

通过对Cu₄₅Zr_{55-x}Al_x(x=3, 7, 12)非晶合金的AIMD研究表明: 1)以Al为中心, 周围为Cu和Zr的二十面体团簇在合金熔体冷却过程中出现的频次远高于其他团簇, 是最稳定的团簇结构, 可视为该合金系中的基本结构单元。2)x=3和x=7时, Cu和Zr团聚在Al周围可形成相对稳定的原子团簇结构。当x=7时, 这些稳定原子团簇以共线或共面的形式互相连接形成了空间网络结构, 整个体系的原子扩散能力最低, 结构最稳定, 使其GFA最强。x=12时, 由于Al-Al原子对大量增

加, 形成稳定原子团簇的数量明显降低, 根据逾渗模型, 这些不稳定的原子团簇在空间中互相连通, 这可能是导致合金韧脆转变的主要原因。

参考文献

- [1] Tang M B, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 901
- [2] Inoue A, Zhang W 2004 *Mater. Trans. JIM* **45** 584
- [3] Xu D H, Lohwongwatana B, Duan G, Johnson W L, Garland C 2004 *Acta Mater.* **52** 2621
- [4] Guo G Q, Yang L, Zhang G Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 016103 (in Chinese)[郭吉青, 杨亮, 张国庆 2011 物理学报 **60** 016103]
- [5] Fang H Z, Hui X D, Chen G L, Liu Z K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 091904
- [6] Bai H Y, Tang M B, Wang W H, Wang W L, Yu P 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3284 (in Chinese)[白海洋, 汤美波, 汪卫华, 王万录, 余鹏 2005 物理学报 **54** 3284]
- [7] Wang D, Tan H, Li Y 2005 *Acta Mater.* **53** 2969
- [8] Das J, Tang M B, Kim K B, Theissmann R, Baier F, Wang W H, Eckert J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 205501
- [9] Kumar G, Ohkubo T, Mukai T, Hono K 2007 *Scripta Mater.* **57** 173
- [10] Wang C C, Dong C H 2012 *J. Alloys Compd.* **510** 107
- [11] Cheng Y Q, Ma E, Sheng H W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 245501
- [12] Wang X D, Jiang Q K, Cao Q P, Bednarcik J, Franz H, Jiang J Z 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 093519
- [13] Yang L, Guo G Q, Chen L Y, Wei S H, Jiang J Z, Wang X D 2010 *Scripta Mater.* **63** 879
- [14] Yang L, Gea T, Guo G Q, Huang C L, Meng X F, Wei S H, Chen D, Chen L Y 2013 *Intermetallics* **34** 106
- [15] Yang L, Guo G Q 2010 *Chin. Phys. B* **19** 126101
- [16] Imran M, Hussain F, Rashid M, Cai Y Q, Ahmad S A 2013 *Chin. Phys. B* **22** 096101
- [17] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *Phys. Chem.* **91** 4950
- [18] Finney J L 1977 *Nature* **266** 309
- [19] Peng H L, Li M Z, Wang W H 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 135503
- [20] Margolina A, Wu S 1988 *Polymer* **29** 2170

Study of Cu₄₅Zr_{55-x}Al_x ($x = 3, 7, 12$) bulk metallic glasses by ab-initio molecular dynamics simulation*

Wei Hong-Qing¹⁾ Long Zhi-Lin¹⁾ Xu Fu¹⁾ Zhang Ping^{1)†} Tang Yi²⁾

1) (Civil Engineering and Mechanics College, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

2) (Department of Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

(Received 23 December 2013; revised manuscript received 12 February 2014)

Abstract

Local structural changes from liquid to amorphous state in three Cu₄₅Zr_{55-x}Al_x ($x = 3, 7, 12$) ternary metallic glasses have been investigated by the ab initio molecular dynamics simulation. The atomic structure of the glasses has been analyzed by means of bond-type index method in Honeycutt-Andersen and Voronoi tessellation method. Al-centered icosahedral clusters are identified as the basic local structural units and these Al-centered stable clusters play a key role in the structural heterogeneity and glass-forming ability of the Cu-Zr-Al bulk metallic glasses.

Keywords: bulk metallic glass, atomic clusters, composition design, glass forming ability

PACS: 81.05.Kf, 36.40.Sx, 81.05.Zx, 61.43.Dq

DOI: [10.7498/aps.63.118101](https://doi.org/10.7498/aps.63.118101)

* Project supported by the Hunan Provincial Innovation Foundation For Postgraduate, China (Grant No. CX2011B267), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51071134, 21376199), the Planned Science and Technology Project of Hunan Province, China(Grant No.2012WK2008), and the Provincial Natural Science Foundation of Hunan, China (Grant No.12JJ2024, 14JJ3078).

† Corresponding author. E-mail: zhangp@xtu.edu.cn